

A

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
9. August 2001 (09.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/57428 A2**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **F16L 58/04** (74) Anwälte: REHBERG, Elmar usw.; Am Kirschberge 22,  
37085 Göttingen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/00968** (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
30. Januar 2001 (30.01.2001)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 04 273.2 1. Februar 2000 (01.02.2000) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BEB ERDGAS UND ERDÖL GMBH [DE/DE]; Riethorst 12, 30659 Hannover (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BRUCKHOFF, Wolfgang [DE/DE]; Neuer Kamp 1, 29336 Nienhagen (DE). SCHEEPERS, Marcel [NL/NL]; Debetslaan 5, NL-6373 GA Landgraaf (NL). SCHMITT, Günter [DE/DE]; Meranerstrasse 15, 44229 Dortmund (DE). SIEGMUND, Gerit [DE/DE]; Reichweinstrasse 11, 31303 Burgdorf (DE).

Veröffentlicht:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PROTECTING CONDUITS USED FOR TRANSPORTING NATURAL GAS AGAINST INTERNAL CORROSION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM SCHÜTZEN VON LEITUNGSROHREN FÜR DEN TRANSPORT VON ERDGASEN VOR INNENKORROSION

**WO 01/57428 A2**

(57) Abstract: The invention relates to a method for protecting metal conduits used for transporting natural gas, especially wet natural gases containing carbon dioxide and/or hydrogen sulphide, against internal corrosion on the inner surfaces of said pipes. According to the inventive method, anti-corrosive protective agents containing at least one corrosion-inhibiting active substance are introduced into the conduits. The composition of the base liquid inside the conduits is modified by the anti-corrosion protective agents in such a way that at least one part of the base liquid containing the corrosion-inhibiting active substance is disseminated along the entire inner surfaces of the pipe.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zum Schützen von Leitungsrohren aus Metall für den Transport von Erdgasen, insbesondere von nassen, Kohlendioxid und/oder Schwefelwasserstoff enthaltenden Erdgasen, vor Innenkorrosion an ihren Rohrinnenoberflächen werden mindestens einen korrosionshemmenden Wirkstoff enthaltende Korrosionsschutzmittel in die Leitungsrohre eingebracht. Mit den Korrosionsschutzmitteln wird die Zusammensetzung einer Sohlenflüssigkeit in den Leitungsrohren so abgestimmt, daß sich zumindest ein Teil der Sohlenflüssigkeit, die den korrosionshemmenden Wirkstoff enthält, durch Spreitung über die gesamten Rohrinnenoberflächen verteilt.

## VERFAHREN ZUM SCHÜTZEN VON LEITUNGSROHREN FÜR DEN TRANSPORT VON ERDGASEN VOR INNENKORROSION

Die Anmeldung betrifft ein Verfahren zum Schützen von Leitungsrohren aus Metall, insbesondere aus Stahl, für den Transport von Erdgasen, insbesondere von nassen, Kohlendioxid und/oder Schwefelwasserstoff enthaltenden Erdgasen, vor Innenkorrosion an ihren Rohrinnenoberflächen, wobei flüssige, mindestens einen korrosionshemmenden Wirkstoff enthaltende Korrosionsschutzmittel in die Leitungsrohre eingebracht werden.

Es ist bekannt, daß Kohlenwasserstoffgase, welche auch Kohlendioxid und/oder Schwefelwasserstoff enthalten, dann die Innenoberfläche von stählernen Leitungsrohren erheblich korrosiv angreifen, wenn gleichzeitig auch Feuchtigkeit in Form von Wasser oder Wasserdampf vorhanden ist. Dies ist z.B. regelmäßig der Fall bei aus Erdgasfördersonden geförderten Erdgasen.

Zur Vermeidung des korrosiven Angriffs, welcher bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff auch zur Rißbildung im Transportrohr führen kann, besteht zum einen die Möglichkeit, das Gas zur Entfernung der Feuchtigkeit in Gastrocknungsanlagen zu trocknen. Von dieser Möglichkeit wird auch weithin Gebrauch gemacht. Es handelt sich jedoch um eine sehr aufwendige Korrosionsschutzmaßnahme, die mit hohen Investitions- und Betriebskosten verbunden ist.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, dem Gasstrom korrosionshemmende Wirkstoffe, sogenannte Korrosionsinhibitoren, zuzusetzen. Hierbei handelt es sich um Wirkstoffe, welche bei Kontakt mit der Stahloberfläche einen sehr dünnen Schutzfilm auf der Stahloberfläche erzeugen und die korrosive Wirkung der Begleitgase Kohlendioxid und/oder Schwefelwasserstoff auch in Gegenwart von Feuchtigkeit oder sogar einer flüssigen Wasserphase auf ein technisch tragbares Maß herabsetzen. Die Wirkung der Korrosionsinhibitoren ist aber nur dann gegeben, wenn die Stahloberfläche überall, d.h. über den gesamten Innenumfang und die gesamte Rohrlänge, vollständig mit einer ausreichenden Menge der Wirkstoffe bedeckt ist.

In der betrieblichen Praxis werden ständig bestimmte Mengen des flüssigen Wirkstoffs bzw. eines Wirkstoffgemisches in den Gastransportstrom injiziert. Im Falle eines stark turbulenten Gastransportstroms wird der Wirkstoff mit dem Gas- bzw. Flüssigkeitsstrom mitgeführt und in ausreichender Konzentration als randläufiger Flüssigkeitsfilm über die gesamten Rohrinnenoberflächen auch bei Verlegung der Leitungsrohre in unebenem Gelände verteilt.

Bei laminaren Strömungsbedingungen oder gar bei Stagnation des Gastransportstroms erfolgt diese Verteilung jedoch nicht, sondern der injizierte Wirkstoff sammelt sich auf dem Boden der Leitungsrohre und wird allenfalls bei geneigtem Rohrverlauf durch Schwerkraft weitertransportiert. Unter diesen Bedingungen werden große Partien oberhalb der Rohrsole nicht ausreichend mit dem Korrosionsinhibitor versorgt, und es kommt bei den üblicherweise herrschenden Kondensationsbedingungen besonders in 12 Uhr-Position der Leitungsrohre zu schwerem, meist

lokalem Korrosionsangriff in Form von Löchern, Mulden und u.U. sogar SpannungsrisSEN. Besonders bei in unebenem Gelände verlegten Leitungsrohren kann ein injizierter flüssiger Korrosionsinhibitor bei laminarer Strömung oder gar Stagnation nicht über die gesamte Rohrlänge ausreichend verteilt werden. Grundsätzlich ist unter diesen Bedingungen noch eine batchweise Korrosionsinhibierung möglich. Hierbei wird eine ausreichende Menge an flüssigem Wirkstoff zwischen zwei Rohrmolche eingebracht und mit diesen gemeinsam durch Gasdruck durch die Leitungsrohre geschoben. Dabei wird der Wirkstoff mehr oder weniger gleichmäßig über die Rohrinnenoberflächen verteilt. Diese in bestimmten Zeitabständen zu wiederholende Maßnahme ist jedoch umständlich und teuer. Zudem ist sie nicht allgemein anwendbar, da die Leitungen konstruktiv auf derartiges Korrosionsinhibieren mit Rohrmolchen ausgelegt sein müssen. Dies ist nicht immer der Fall.

Diesen Nachteil versucht eine andere bekannte Methode zu überwinden, indem sie vorschlägt, die Verteilung von Korrosionsinhibitoren über die Rohrinnenoberflächen durch Einbringen von schaumförmigen Korrosionsschutzmitteln zu bewirken (NL 8700011 A1). Auch diese Methode bedarf jedoch bestimmter Mindestgastransportgeschwindigkeiten. Bei längeren Stillstandszeiten und häufigen Phasen geringer Gastransportgeschwindigkeiten nimmt die Inhibitorkonzentration auf der Oberfläche soweit ab, daß nur durch erneutes Einbringen von schaumförmigen Korrosionsschutzmitteln die erforderliche Menge an Wirkstoff auf die Rohrinnenoberflächen aufgebracht werden kann.

Seit langem wird nach Verfahren gesucht, Korrosionsinhibitoren auch bei laminarem Fluß oder gar Stagnation des Gastransportstroms auf einfache Weise über die Rohrinnenoberflächen von Leitungsrohren für den Transport von Erdgas über die gesamte Rohrlänge und den gesamten Innenumfang, auch bei Leitungsverlegung in unebenem Gelände, sicher und in ausreichender Menge zu verteilen. Die Verwendung sogenannter Gasphaseninhibitoren, d.h. von Wirkstoffen, die gasförmig sind oder einen hohen Dampfdruck besitzen, hat sich nur in Sonderfällen bei sehr geringem Flüssigkeitsanfall bewährt. In ökonomisch sinnvollen Einsatzkonzentrationen haben sie keine ausreichende Korrosionsschutzwirkung. In hohen Konzentrationen könnten sie die Gasqualität und Gaseigenschaften beeinträchtigen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Schützen von Leitungsrohren für den Transport von Erdgas gegen Innenkorrosion der eingangs beschriebenen Art aufzuzeigen, das auch bei laminarem Fluß oder gar Stagnation des Gastransportstroms ohne unerwünschte Nebenwirkungen effektiv vor der Innenkorrosion schützt.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen des neuen Verfahrens sind in den Ansprüchen 2 bis 23 beschrieben.

Bei dem neuen Verfahren wird mindestens ein korrosionshemmender Wirkstoff durch Spreitung auch entgegen der Schwerkraft und ohne Verwendung einer Gasströmung auf den gesamten Rohrinnenoberflächen in ausreichender Konzentration verteilt, d.h. bei horizontal verlaufenden Leitungsrohren aus der Sohlenlage bis in die 12-Uhr-Position.

Durch Einsatz spezieller oberflächenaktiver Verbindungen, welche schon in geringen Konzentrationen insbesondere wäßrigen Flüssigkeiten eine niedrige Oberflächenspannung verleihen, gelingt es, injizierte Korrosionsinhibitoren unter Ausnutzung des Spreitungsprinzips auf den Rohrinnenoberflächen in ausreichender Konzentration zu verteilen. Dies erfolgt entgegen der Schwerkraft auch unter Stagnationsbedingungen.

Die Abstimmung der Zusammensetzung der Sohlenflüssigkeit mit dem Korrosionsschutzmittel, um die erfindungsgemäße Verteilung des korrosionshemmenden Wirkstoffs durch Spreitung zu erreichen, kann grundsätzlich unabhängig von der im Einzelfall gegebenen Oberflächenbeschaffenheit der Rohrinnenoberflächen erfolgen. Dabei ist zu bedenken, daß die Varianz der bei Erdgasleitungen auftretenden Oberflächenbeschaffenheiten der Rohrinnenoberflächen begrenzt ist. Durch Berücksichtigung der Oberflächenbeschaffenheit der Rohrinnenoberflächen oder gar eine gezielte Veränderung derselben kann die erfindungsgemäße Verteilung des korrosionshemmenden Wirkstoffs durch Spreitung aber optimiert werden. Als besonders günstig ergeben sich Paarungen von Sohlenflüssigkeit und Rohrinnenoberfläche mit geringer Grenzflächenenergie, die beispielsweise auf sich in der spreitenden Sohlenflüssigkeit an der Grenzfläche ausbildenden molekularen Ordnungsstrukturen beruhen können.

In der erfindungsgemäßen Anwendung versetzt man die bei waagerechter Rohrverlegung in der Praxis immer schon vorhandene Sohlenflüssigkeit mit der erfindungsgemäß ausgewählten oberflächenaktiven Substanz bzw. dem ausgewählten Substanzgemisch in einer Menge, daß die Sohlenflüssigkeit zwischen 1 und 100 Millimol pro Liter der betreffenden Substanz bzw. des Substanzgemisches enthält. Nachträglich oder gleichzeitig fügt man den in seiner Zusammensetzung und chemischen Struktur auf die Art und chemische Struktur der verwendeten oberflächenaktiven Substanz bzw. des Substanzgemisches abgestimmten korrosionshemmenden Wirkstoff hinzu. Die Sohlenflüssigkeit, welche z.B. den Sohlenbereich des Rohres im 5.30 bis 6.30 Uhr-Bereich ausfüllen möge, beginnt nun zu spreiten und steigt als Flüssigkeitsfilm die Rohrwand hinauf. Die Zeit, welche der Film zum Aufsteigen in die obere Wölbung der Rohrleitung, d.h. in den 12 Uhr-Bereich benötigt, hängt außer von den Mediumbedingungen auch vom Rohrdurchmesser ab. Unter optimalen Bedingungen werden z.B. bei einem Rohr mit 52 mm Innendurchmesser nur 12 Minuten zur vollständigen Befilbung der Innenoberfläche benötigt. Bei einem Rohr mit einem Innendurchmesser von 152 mm erreichte der Spreitungsfilm die 12-Uhrposition nach 2,5 Tagen. Auch Rohre mit größeren Querschnitten können selbst unter Stagnationsbedingungen via Spreitung aus der Sohlenlage heraus vollständig bis in den 12 Uhr-Bereich benetzt werden. Eine Gasströmung verkürzt die Spreitungszeit auch bei laminarer Strömung.

Durch Korrosionsversuche wurde sichergestellt, daß mit dem spreitenden Flüssigkeitsfilm auch der korrosionshemmende Wirkstoff in einer solchen Konzentration mitgeschleppt werden kann, daß die in Abwesenheit von Korrosionsinhibitoren oder bei zu geringer Inhibitorkonzentration üblicherweise auftretende Lokalkorrosion in einen gleichförmigen Abtrag mit technisch akzeptablen Metallabtragsraten umgewandelt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann grundsätzlich unter allen in der Naßgastransportpraxis auftretenden Mediumbedingungen angewendet werden. So kann die Sohlenflüssigkeit aus salzfreiem und salzhaltigem Wasser bestehen. Die Anwesenheit gelöster Salze kann sogar eine positive Wirkung auf den Spreitungsvorgang ausüben. Die wäßrige Sohlenflüssigkeit kann auch Methanol und/oder Glykole wie Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Triethylenglykol enthalten, also Substanzen, wie sie zur Vermeidung von Gashydratbildung zugegeben oder aus ggf. noch im System vorhandenen Gaswaschanlagen in die Naßgastranportleitung eingetragen worden sein könnten.

Die Sohlenflüssigkeit kann auch zweiphasig sein, d.h. bei Stagnationsbedingungen oder laminarem Gasfluß aus einer unteren wässrigen Phase und einer oberen Kohlenwasserstoffphase bestehen.

Die Rohrinnenoberflächen können metallisch blank oder mit Deckschichten aus Oxiden (Zunder oder Rost von den Rohrherstellung bzw. atmosphärischen Korrosion), Carbonaten (Eisencarbonat aus der Kohlendioxid-Korrosion von Stahl), Sulfiden (z.B. Eisensulfide aus der Schwefelwasserstoff-Korrosion von Stahl) oder anderen Metallverbindungen bedeckt sein. Die Rohrinnenoberflächen können trocken, wassernaß oder mit Kohlenwasserstoffverbindungen hydrophobiert sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren der Spreitungsinhibition benötigt grundsätzlich keine Gasströmung zur Verteilung von Korrosionsinhibitoren auf den gesamten Rohrinnenoberflächen auch bei Verlegung der Leitung in unebenem Gelände. Eine Gasströmung begünstigt allerdings den Spreitungsvorgang auch bei geringer Fließgeschwindigkeit.

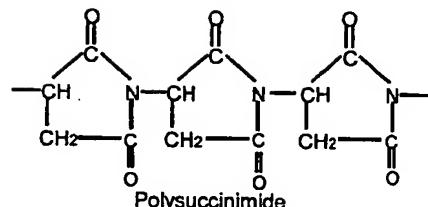
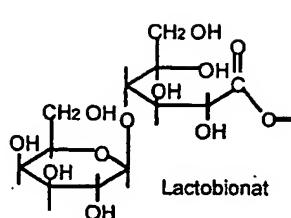
Die den Spreitungsvorgang verursachenden und unterstützenden Substanzen, d.h. die bei dem neuen Verfahren verwendeten Spreitungsmittel gehören üblicherweise zur Gruppe der amphiphatischen Stoffe, welche sich durch einen hydrophilen und einen hydrophoben Molekülanteil auszeichnen. In wässrigen Medien können die hydrophilen Molekülanteile anionische, kationische und nichtionische polare Gruppen wie:

-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>; -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>; -COO<sup>-</sup>; -O-PO<sub>3</sub>H<sup>-</sup>; -PO<sub>3</sub>H<sup>-</sup>; R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>N<sup>+</sup>-; -(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-; -(O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-; -OH; ..

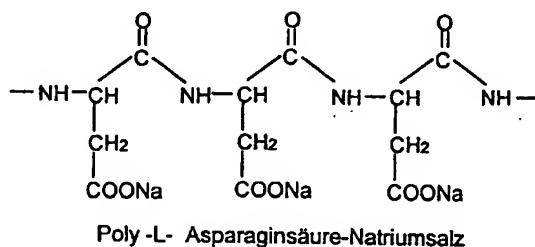
-O-PO<sub>3</sub>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>; -PO<sub>3</sub>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>; R<sup>1</sup>-NH; R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>N-; -NR<sup>1</sup>-CO-;

sein, welche einzeln oder auch mehrfach sowie auch in Kombination miteinander im Molekül vorkommen können.

Als hydrophile Molekülanteile können auch Kohlenwasserstoff-Gerüste verwendet werden, wie sie in zuckerbasierten Tensiden auf Basis von Kohlehydraten vorkommen, z.B. in Lactobiosäure-, Sorbitan- und Saccharose-Derivaten, Alkylglykosiden und Alkylpolyglykosiden. Auch die Succinimid-Struktur, deren Oligo- und Polymere (z.B. Polysuccinimid) und deren Hydrolyseprodukte (z.B. Asparaginsäure oder Polyasparaginsäure) und davon abgeleitete Strukturen können im hydrophilen Molekülteil amphiphiler Substanzen enthalten sein, wobei Strukturen der Beispielssubstanzen nachstehend wiedergegeben sind:



Die hydrophoben Molekülteile bestehen üblicherweise aus Kohlenstoffketten mit Wasserstoff- und/oder Halogensubstituenten. Bevorzugt besitzen die Wirkstoffe unverzweigte Kohlenstoffketten mit einer Länge von 2 bis 18 Kohlenstoffatomen.



Die folgenden Beispiele sollen die Varianten der erfindungsgemäßen Verfahrensweise verdeutlichen:

#### Beispiel 1

Spreitung auf hydrophobierter Oberfläche.

Art der Oberfläche: blanker Kohlenstoffstahl

Ein Rohrabschnitt aus Kohlenstoffstahl mit einem Außendurchmesser von 60 mm, einem Innendurchmesser von 52 mm sowie einer Länge von 40 mm wird bei blank gedrehter entfetteter Oberfläche in eine Lösung von 2 Vol.-% Paraffinöl mit einer mittleren Kettenlänge von 35 Kohlenstoffatomen in einem realen Erdgaskondensat (Zusammensetzung siehe Tabelle 1) getaucht. Anschließend lässt man die niedermolekularen flüchtigen Kohlenwasserstoffanteile in einem Abzug bei Raumtemperatur verdampfen. Die Ringoberfläche ist auf diese Weise mit höhermolekularen Kohlenwasserstoffen belegt und besitzt hydrophobe Eigenschaften. Der Rohrabschnitt wird auf beiden Seiten mit einer Acrylglasscheibe unter O-Ring-Abdichtung verschlossen und bei horizontaler Achsenlage aufgestellt. Durch eine Öffnung in einer der Acrylglasscheiben werden 5 ml einer 1 molaren Natriumchlorid-Lösung eingefüllt, welche gleichzeitig noch 10 Millimol pro Liter an Tetraethylammonium-perfluoroctansulfonat als Spreitungsmitittel enthält. Die Sohlenlage des Rings ist danach etwa im Bereich von 5.30 Uhr bis 6.30 Uhr mit Flüssigkeit gefüllt. Sofort beginnt ein Füssigkeitsfilm die Rohrwand aufwärts zu steigen, der die 12 Uhr-Lage nach 50 Minuten von beiden Seiten erreicht. Während der Spreitung ist die Einfüllöffnung in der Acrylglasscheibe durch einen Stopfen verschlossen. Es herrscht Gasstagnation.

**Tabelle 1: Zusammensetzung des verwendeten realen Erdgaskondensats**

| Kohlenwasserstoffe  | Mittlerer Anteil in Massen-% |
|---|------------------------------|
| C <sub>1</sub> - C <sub>4</sub>   | 5,4                          |
| C <sub>5</sub> - C <sub>6</sub>   | 23,1                         |
| C <sub>7</sub> - C <sub>8</sub>   | 28,1                         |
| BTX (Benzol, Toluol, Xylene)  | 11,2                         |
| C <sub>9</sub> - C <sub>10</sub> + C <sub>9</sub> - C <sub>10</sub> -Aromaten | 13,6                         |
| C <sub>11</sub> - C <sub>18</sub>   | 8,6                          |
| C <sub>19</sub> - C <sub>30</sub>   | 0,3                          |
| Gesamtaromatengehalt (geschätzt)  | 15                           |

**Beispiel 2**

Spreitung auf hydrophobierter Oberfläche.

Art der Oberfläche: blanker hochlegierter rostfreier Stahl (1.4462)

Versuchsführung wie in Beispiel 1. Statt des Rohrabschnitts aus Kohlenstoffstahl wird jedoch ein Rohrabschnitt mit gleichen Abmessungen aus austenitisch-ferritischem Stahl entsprechend Werkstoff Nr. 1.4462 mit blanker entfetteter Oberfläche eingesetzt. Der Flüssigkeitsfilm benötigt in diesem Fall eine Spreitungszeit von 135 Minuten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position.

**Beispiel 3**

Spreitung auf hydrophobierter Oberfläche.

Art der Oberfläche: Eisenkarbonat-Deckschicht auf Kohlenstoffstahl

Versuchsführung prinzipiell wie in Beispiel 1. Auf der Innenoberfläche des Rohrabschnitts aus Kohlenstoffstahl befindet sich jedoch eine Eisenkarbonat-Deckschicht, die nachträglich gemäß Beispiel 1 hydrophobiert wird. Die Belegung mit Eisencarbonat erfolgte durch 4-tägige Korrosion in 0.1 M Natriumchloridlösung unter 5 bar sauerstofffreiem Kohlendioxid bei 80 °C. Während des Spreitungsvorganges befindet sich in der Versuchskammer (mit Acrylglasscheiben verschlossener Rohrabschnitt) sauerstofffreies Kohlendioxid. Der Flüssigkeitsfilm benötigt in diesem Fall eine Spreitungszeit von 36 Minuten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position.

**Beispiel 14**

Spreitung auf hydrophobierter Oberfläche.

Art der Oberfläche: Eisenoxid-haltige Eisenkarbonat-Deckschicht auf Kohlenstoffstahl

Versuchsführung prinzipiell wie in Beispiel 3. Der Rohrabschnitt aus Kohlenstoffstahl wird jedoch mit einer Oberfläche eingesetzt, die mit Eisenoxid-haltiger Eisenkarbonat-Deckschicht belegt ist. Dies soll eine Pipelineoberfläche simulieren, welche mit berosteter Ausgangsoberfläche in nassem Süßgas der Kohlendioxid-Korrosion ausgesetzt war. Die Erzeugung einer solchen Deckschicht erfolgte durch 4-tägige Korrosion in 0.1 M Natriumchloridlösung in Gegenwart einer Gasatmosphäre aus 1 bar Luft und 4 bar Kohlendioxid bei 80 °C. Während des Spreitungsvorgangs befindet sich in der Versuchskammer (mit Acrylglasscheiben verschlossener Rohrabschnitt) sauerstofffreies Kohlendioxid. Der Flüssigkeitsfilm benötigt in diesem Fall eine Spreitungszeit von 17 Minuten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position.

**Beispiel 5**

Spreitung auf nicht-hydrophobierter Oberfläche.

Art der Oberfläche: Eisenkarbonat-Deckschicht auf Kohlenstoffstahl

Versuchsführung prinzipiell wie in Beispiel 3. Die mit Eisenkarbonat-Deckschicht behaftete Oberfläche wird jedoch nicht hydrophobiert. Die Belegung mit Eisencarbonat erfolgte wie in Beispiel 3 durch 4-tägige Korrosion in 0.1 M Natriumchloridlösung unter 5 bar sauerstofffreiem Kohlendioxid bei 80 °C. Während des Spreitungsvorgangs befindet sich in der Versuchskammer (mit Acrylglasscheiben verschlossener Rohrabschnitt) sauerstofffreies Kohlendioxid. Der Flüssigkeitsfilm benötigt in diesem Fall eine Spreitungszeit von 12 Minuten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position.

**Beispiel 6**

Spreitung auf nicht-hydrophobierter Oberfläche.

Art der Oberfläche: Eisenoxid-haltige Eisenkarbonat-Deckschicht auf Kohlenstoffstahl

Versuchsführung prinzipiell wie in Beispiel 4. Die mit Eisenoxid-haltiger Eisenkarbonat-Deckschicht belegte Oberfläche (Herstellung siehe Beispiel 4) wird jedoch vor dem Spreitungsversuch in sauerstofffreier Kohlendioxidatmosphäre nicht hydrophobiert. Der Flüssigkeitsfilm benötigt in diesem Fall eine Spreitungszeit von 22 Minuten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position.

**Beispiel 7**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: Vollentsalztes (VE) Wasser

Einfluß der Salzkonzentration in der Sohlenflüssigkeit

Versuchsführung prinzipiell wie in Beispiel 1. Die Sohlenflüssigkeit enthält jedoch außer 10 Millimol pro Liter des Fluortensids nur VE-Wasser ohne jeden Salzzusatz. Der Flüssigkeitsfilm benötigt in diesem Fall eine Spreitungszeit von weniger als 1440 Minuten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position.

**Beispiel 8**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: 50 mM Natriumchloridlösung

Einfluß der Salzkonzentration in der Sohlenflüssigkeit

Versuchsführung prinzipiell wie in Beispiel 1. Die Sohlenflüssigkeit enthält jedoch außer 10 Millimol pro Liter des Fluortensids noch 50 Millimol Natriumchlorid pro Liter. Der Flüssigkeitsfilm benötigt in diesem Fall eine Spreitungszeit von 370 Minuten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position.

**Beispiel 9**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: 2,5 M Natriumchloridlösung

Einfluß der Salzkonzentration in der Sohlenflüssigkeit

Versuchsführung prinzipiell wie in Beispiel 1. Die Sohlenflüssigkeit enthält jedoch außer 10 Millimol pro Liter des Fluortensids noch 2,5 Mol Natriumchlorid pro Liter. Der Flüssigkeitsfilm benötigt in diesem Fall eine Spreitungszeit von 46 Minuten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position.

**Beispiel 10**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: 5,0 M Natriumchloridlösung

Einfluß der Salzkonzentration in der Sohlenflüssigkeit

Versuchsführung prinzipiell wie in Beispiel 1. Die Sohlenflüssigkeit enthält jedoch außer 10 Millimol pro Liter des Fluortensids noch 5,0 Mol Natriumchlorid pro Liter. Der Flüssigkeitsfilm benötigt in diesem Fall eine Spreitungszeit von 1025 Minuten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position.

**Beispiel 11**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: Vollentsalztes (VE) Wasser

Einfluß der Spreitungsmittelkonzentration

Versuchsführung wie in Beispiel 7. Die Sohlenflüssigkeit enthält jedoch nur 1 Millimol pro Liter des Fluortensids. Der Flüssigkeitsfilm benötigt in diesem Fall ein Spreitungszeit von 150 Minuten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position.

**Beispiel 12**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: Vollentsalztes (VE) Wasser  
Einfluß des Befilmungslösemittels bei der Hydrophobierung

Versuchsführung wie in Beispiel 11. Die Hydrophobierung erfolgt jedoch in der Weise, daß die 2 prozentige Paraffinöl-Lösung (Paraffinöl der mittleren Kettenlänge von 35 Kohlenstoffatomen) nicht mit einem realen Erdgaskondensat gemäß Tab.1, sondern mit n-Pentan als Befilmungslösemittel hergestellt wird. Der Flüssigkeitsfilm benötigt in diesem Fall eine Spreitungszeit von 200 Minuten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position.

#### **Beispiel 13**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: Vollentsalztes (VE) Wasser  
Einfluß des Befilmungslösemittels bei der Hydrophobierung

Versuchsführung wie in Beispiel 12. Als Befilmungslösemittel wurde jedoch n-Octan verwendet. Der Flüssigkeitsfilm benötigt in diesem Fall eine Spreitungszeit von 1290 Minuten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position.

#### **Beispiel 14**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: Vollentsalztes (VE) Wasser  
Einfluß des Befilmungslösemittels bei der Hydrophobierung

Versuchsführung wie in Beispiel 12. Als Befilmungslösemittel wurde jedoch i-Octan verwendet. Der Flüssigkeitsfilm benötigt in diesem Fall ein Spreitungszeit von 200 Minuten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position.

#### **Beispiel 15**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: Vollentsalztes (VE) Wasser  
Einfluß des Befilmungslösemittels bei der Hydrophobierung

Versuchsführung wie in Beispiel 12. Als Befilmungslösemittel wurde jedoch Toluol verwendet. Der Flüssigkeitsfilm benötigt in diesem Fall ein Spreitungszeit von weniger als 1080 Minuten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position.

#### **Beispiel 16**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: Vollentsalztes (VE) Wasser  
Einfluß des Befilmungslösemittels bei der Hydrophobierung

Versuchsführung wie in Beispiel 12. Als Befilmungslösemittel wurde jedoch 1-Phenyl-butan verwendet. Der Flüssigkeitsfilm benötigt in diesem Fall eine Spreitungszeit von 900 Minuten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position.

**Beispiel 17**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: Vollentsalztes (VE) Wasser

Einfluß des Befilmungslösemittels bei der Hydrophobierung

Versuchsführung wie in Beispiel 12. Als Befilmungslösemittel wurde jedoch 2-Phenylheptan verwendet. Der Flüssigkeitsfilm benötigt in diesem Fall eine Spreitungszeit von 151 Minuten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position.

**Beispiel 18**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: Vollentsalztes (VE) Wasser

Einfluß des Befilmungslösemittels bei der Hydrophobierung

Versuchsführung wie in Beispiel 12. Als Befilmungslösemittel wurde jedoch ein Diethylbenzol-Isomerengemisch verwendet. Der Flüssigkeitsfilm benötigt in diesem Fall eine Spreitungszeit von 101 Minuten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position.

**Beispiel 19**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: Vollentsalztes (VE) Wasser

Einfluß des Befilmungslösemittels bei der Hydrophobierung

Versuchsführung wie in Beispiel 12. Als Befilmungslösemittel wurde jedoch Cyclohexan verwendet. Die Fluortensidkonzentration wurde auf 10 Millimol pro Liter erhöht. Der Flüssigkeitsfilm benötigt in diesem Fall eine Spreitungszeit von 4580 Minuten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position.

**Beispiel 20**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: 0,1 M Natriumchlorid-Lösung

Einfluß des Inhibitorzusatzes

Versuchsführung wie in Beispiel 1. Der NaCl-Gehalt in der Sohlenlösung beträgt jedoch 0,1 Mol pro Liter. Zuzüglich zu 10 Millimol pro Liter des Fluortensids werden noch 1000 ppm des kommerziellen Korrosionsinhibitors Dodigen 481 der Sohlenlösung hinzugefügt. Die Spreitungszeit bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position beträgt in diesem Falle 50 Minuten.

**Beispiel 21**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: VE-Wasser

Einfluß von Salzgehalt und Inhibitorzusatz

Versuchsführung wie in Beispiel 20. Die Sohlenlösung enthält jedoch kein Natriumchlorid. Die Spreitungszeit bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position beträgt in diesem Falle weniger als 1080 Minuten.

**Beispiel 22**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: VE-Wasser

Spreitungseffekt des Korrosionsinhibitoren in Abwesenheit von Salz und Fluortensid

Versuchsführung wie in Beispiel 21. Die Sohlenlösung enthält jedoch kein Natriumchlorid und kein Fluortensid, sondern nur 1000 ppm Dodigen 481. In diesem Falle ist keine Spreitung zu beobachten.

**Beispiel 23**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: 0,1 M Natriumchlorid-Lösung

Quaternäres Ammoniumsalz als Spreitungsmittel

Versuchsführung wie in Beispiel 1. Der NaCl-Gehalt in der Sohlenlösung beträgt jedoch 0,1 Mol pro Liter. Statt des Fluortensids werden 10 Millimol pro Liter Tetradecyltrimethylammoniumchlorid als Spreitungsmittel hinzugefügt. Die Spreitungszeit bis zum Erreichen der 1.30 Uhr-Position beträgt in diesem Falle 3010 Minuten. Die 12 Uhr-Position wird nicht erreicht.

**Beispiel 24**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: VE-Wasser

Quaternäres Ammoniumsalz als Spreitungsmittel

Versuchsführung wie in Beispiel 1. Die Sohlenlösung enthält jedoch kein Natriumchlorid. Statt des Fluortensids werden 1 Millimol pro Liter Octadecyltrimethylammoniumchlorid als Spreitungsmittel hinzugefügt. Die Spreitungszeit bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position beträgt in diesem Falle 1258 Minuten.

**Beispiel 25**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: VE-Wasser

Alkanolamin als Spreitungsmittel

Versuchsführung wie in Beispiel 1. Die Sohlenlösung enthält kein Natriumchlorid. Statt des Fluortensids werden 10 Millimol pro Liter Alkanolamin als Spreitungsmittel hinzugefügt. Die Spreitungszeiten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position betragen bei:

Isopropanolamin 1625 Minuten,

Diethanolamin 2686 Minuten.

Diisopropanolamin 1733 Minuten.

Bei tertiärem Alkanolamin wird keine Spreitung beobachtet.

### **Beispiel 26**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: 0,1 M Natriumchlorid

Alkanolamin als Spreitungsmittel in Gegenwart von NaCl

Versuchsführung wie in Beispiel 1. Die Sohlenlösung enthält jedoch 0,1 Mol pro Liter Natriumchlorid. Statt des Fluortensids werden 10 Millimol pro Liter Alkanolamin als Spreitungsmittel hinzugefügt. Die Spreitungszeiten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position betragen bei:

Isopropanolamin 2101 Minuten,

Diethanolamin 2761 Minuten,

Diisopropanolamin 3971 Minuten.

Bei tertiärem Alkanolamin wird keine Spreitung beobachtet.

### **Beispiel 27**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: VE-Wasser

Nichtionisches Spreitungsmittel in Verbindung mit Fluortensid

Versuchsführung wie in Beispiel 1. Die Solelösung enthält jedoch kein Natriumchlorid. Zuzüglich zu 10 Millimol pro Liter des Fluortensids werden noch 10 Millimol pro Liter Talgalkoholethoxilat mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad der Sohlenlösung hinzugefügt. Die Spreitungszeiten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position betragen bei

einem mittleren Ethoxilierungsgrad von 5: 72 Minuten,

einem mittleren Ethoxilierungsgrad von 11: 110 Minuten.

Bei einem mittleren Ethoxilierungsgrad von 30 braucht der Spreitungsfilm bis zur 3.00 Uhr-Position 270 Minuten. Bei einem mittleren Ethoxilierungsgrad von 80 wird innerhalb von 5 Stunden keine Spreitung beobachtet. Ohne die Anwesenheit des Fluortensids wird nur bei einem Ethoxilierungsgrad von 5 eine sehr langsame Spreitung beobachtet (1440 Minuten bis in die 4.00 Uhr-Position).

### **Beispiel 28**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: 0,1 M Natriumchlorid

Einfluß eines nichtionischen Fluortensids

Versuchsführung wie in Beispiel 1. Die Sohlenlösung enthält jedoch 0,1 Mol pro Liter Natriumchlorid. Statt des anionischen Fluortensids werden 0,15 bzw. 0,3 Gramm pro Liter eines nichtionischen Fluortensids (FC 170 C; 3M Company) als Spreitungsmittel hinzugefügt. Die Spreitungszeiten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position betragen bei einer Konzentration von:

0,15 g/L: 180 Minuten,

0,30 g/L: 40 Minuten,

Die Spreitungszeiten liegen bei Abwesenheit von Natriumchlorid in der gleichen Größenordnung.

### Beispiel 29

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: 0,1 M Natriumchlorid

Einfluß von Lactobionsäurederivat als Spreitungsmittel

Versuchsführung wie in Beispiel 1. Die Sohlenlösung enthält jedoch 0,1 Mol pro Liter Natriumchlorid. Statt des Fluortensids werden 1 bzw. 10 Millimol pro Liter Lactobionsäurederivat als Spreitungsmittel hinzugefügt. Die Spreitungszeiten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position betragen bei:

Kalium-Lactobionat: 1 mMol/L 400 Minuten,  
10 mMol/L 340 Minuten,

Lactobionoleylamid: 1 mMol/L 187 Minuten,  
10 mMol/L 336 Minuten.

### Beispiel 30

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: 0,1 M Natriumchlorid

Einfluß von Polysuccinimid als Spreitungsmittel

Versuchsführung wie in Beispiel 1. Die Sohlenlösung enthält jedoch 0,1 Mol pro Liter Natriumchlorid. Statt des Fluortensids werden 1 bzw. 10 Millimol pro Liter Polysuccinimid als Spreitungsmittel hinzugefügt. Die Spreitungszeiten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position betragen bei:

Polysuccinimid: 1 mMol/L 560 Minuten,  
10 mMol/L 260 Minuten,

### Beispiel 31

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: 0,1 M Natriumchlorid

Einfluß von Poly-asparaginsäurederivat als Spreitungsmittel

Versuchsführung wie in Beispiel 1. Die Sohlenlösung enthält jedoch 0,1 Mol pro Liter Natriumchlorid. Statt des Fluortensids werden 1 bzw. 10 Millimol pro Liter Asparaginsäurederivat als Spreitungsmittel hinzugefügt. Die Spreitungszeiten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position betragen bei:

Natrium-Polyaspartat: 1 mMol/L 620 Minuten,

|                                  |           |              |
|----------------------------------|-----------|--------------|
|                                  | 10 mMol/L | 440 Minuten, |
| Polyasparaginsäuredecylamid:     | 1 mMol/L  | 340 Minuten, |
|                                  | 10 mMol/L | 245 Minuten. |
| Polyasparaginsäureoctadecylamid: | 1 mMol/L  | 280 Minuten, |
|                                  | 10 mMol/L | 205 Minuten. |

**Beispiel 32**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: VE-Wasser

Einfluß von Dicarbonsäuren als Spreitungsmittel

Versuchsführung wie in Beispiel 1. Die Sohlenlösung enthält jedoch kein Natriumchlorid. Statt des Fluortensids werden 1 bzw. 10 Millimol pro Liter einer aliphatischen Dicarbonsäure als Spreitungsmittel der Sohlenlösung hinzugefügt. Die Spreitungszeiten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position betragen bei

|                 |           |               |
|-----------------|-----------|---------------|
| Oxalsäure:      | 1 mMol/L  | 1325 Minuten, |
|                 | 10 mMol/L | 1396 Minuten, |
| Malonsäure:     | 1 mMol/L  | 1388 Minuten, |
|                 | 10 mMol/L | 1387 Minuten, |
| Bernsteinsäure: | 1 mMol/L  | 1515 Minuten, |
|                 | 10 mMol/L | 1557 Minuten, |
| Maleinsäure:    | 1 mMol/L  | 1286 Minuten, |
|                 | 10 mMol/L | 1285 Minuten, |
| Glutarsäure:    | 1 mMol/L  | 1677 Minuten, |
|                 | 10 mMol/L | 1920 Minuten, |
| Adipinsäure:    | 1 mMol/L  | 1083 Minuten, |
|                 | 10 mMol/L | 1081 Minuten. |

Bei aliphatischen Dicarbonsäuren mit Kohlenstoffkettenlängen von 8 bis 16 Kohlenstoffatomen sowie aromatischen Dicarbonsäure wird keine Spreitung mehr beobachtet. Die Anwesenheit von Natriumchlorid hemmt die Spreitung durch niedermolekulare aliphatische Dicarbonsäuren. Lediglich Maleinsäure (1 bzw. 10 mMol/L) erlaubt in Gegenwart von 0,1 Mol pro Liter NaCl eine Spreitung bis zur 12 Uhr-Position innerhalb von 2700 Minuten.

**Beispiel 33**

Spreitung auf nicht-hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: VE-Wasser

Einfluß von Dicarbonsäuren als Spreitungsmittel und Anwesenheit von gelöstem Salz

Versuchsführung wie in Beispiel 1. Die Sohlenlösung enthält jedoch kein Natriumchlorid. Statt des Fluortensids werden 1 bzw. 10 Millimol pro Liter einer aliphatischen Dicarbonsäure als Spreitungsmittel der Sohlenlösung hinzugefügt. Die Spreitungszeiten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position betragen bei

|                 |           |               |
|-----------------|-----------|---------------|
| Glutarsäure:    | 1 mMol/L  | 2668 Minuten, |
|                 | 10 mMol/L | 2667 Minuten, |
| Dodecandisäure: | 1 mMol/L  | 4211 Minuten, |
|                 | 10 mMol/L | 4211 Minuten. |

In Gegenwart von 0,1 Mol pro Liter Natriumchlorid betragen die Spreitungszeiten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position bei

|                 |           |                |
|-----------------|-----------|----------------|
| Glutarsäure:    | 1 mMol/L  | 4003 Minuten,  |
|                 | 10 mMol/L | >6987 Minuten, |
| Dodecandisäure: | 1 mMol/L  | 1211 Minuten,  |
|                 | 10 mMol/L | 1211 Minuten.  |

### **Beispiel 34**

Spreitung auf hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: VE-Wasser

Effekt von Laurinsäure in Verbindung mit n-Butanol und Korrosionsinhibitor

Versuchsführung wie in Beispiel 1. Die Sohlenlösung enthält jedoch kein Natriumchlorid. Statt des Fluortensids werden 10 Millimol pro Liter Laurinsäure sowie 1000 ppm des kommerziellen Korrosionsinhibitators DO V4361 der Sohlenlösung hinzugefügt. Die Spreitungszeiten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position betragen

|   |               |
|---|---------------|
| in Abwesenheit von n-Butanol:           | 2459 Minuten, |
| in Anwesenheit von 5 Vol.-% n-Butanol:  | 2705 Minuten, |
| in Anwesenheit von 10 Vol.-% n-Butanol: | 2860 Minuten. |

In Gegenwart von 0,1 Mol pro Liter Natriumchlorid betragen die Spreitungszeiten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position

|   |               |
|---|---------------|
| in Abwesenheit von n-Butanol:           | 2457 Minuten, |
| in Anwesenheit von 5 Vol.-% n-Butanol:  | 4164 Minuten, |
| in Anwesenheit von 10 Vol.-% n-Butanol: | 2643 Minuten. |

### **Beispiel 35**

Spreitung auf nicht-hydrophobierter rostfreier Stahloberfläche.

Art der Sohlenflüssigkeit: 0,1 M Natriumchlorid-Lösung

Salzeffekt bei Laurinsäure in Verbindung mit n-Butanol und Korrosionsinhibitor

Versuchsführung wie in Beispiel 1. Die Sohlenlösung enthält jedoch nur 0,1 Mol pro Liter Natriumchlorid. Statt des Fluortensids werden 10 Millimol pro Liter Laurinsäure, 1000 ppm des kommerziellen Korrosionsinhibitators DO V4361 sowie 10 Vol.-% n-Butanol der Sohlenlösung hinzugefügt. Die Spreitungszeiten bis zum Erreichen der 12 Uhr-Position betragen 10 094 Minuten.

**Beispiel 36**

Spreitung auf hydrophobierter Oberfläche.

Art der Oberfläche: blanker Kohlenstoffstahl

Einfluß des Rohrdurchmessers

Versuchsführung wie in Beispiel 1. Der Innendurchmesser des Rohrabschnitts beträgt jedoch 152mm, die Länge des Rohrabschnitts 60 mm. Die NaCl-Konzentration beträgt 1 Mol/L. Die Spreitungszeiten betragen bis zum Erreichen der

|                    |             |
|--------------------|-------------|
| 1:30 Uhr-Position  | 13 Stunden, |
| 12:00 Uhr-Position | 60 Stunden. |

Nach ca. 2,5 Tagen ist somit die gesamte Innenoberfläche selbst unter Stagnationsbedingungen benetzt.

**Beispiel 37**

Korrosionsversuche unter Spreitungsbedingungen

Spreitung auf hydrophobierter Oberfläche

Rohrabschnitte aus Kohlenstoffstahl und Rohrabschnitte aus austenitisch-ferritischem Stahl der Werkstoff-Nr. 1.4462, jeweils mit einem Außendurchmesser von 60 mm, einem Innendurchmesser von 52 mm sowie einer Länge von 40 mm, werden in 6 Uhr- und 12 Uhr-Position jeweils mit einer axial über die gesamte Länge verlaufenden Einfräzung mit einer Öffnungsbreite von 4 mm und einer Tiefe von 2,0 mm versehen. In diese Einfräzungen werden Kohlenstoffstahlproben aus Pipelinestahl eingeschoben, deren Form so gewählt ist, daß sie die geschaffenen Einfräzungen vollständig ausfüllen und die Oberfläche der Stahlprobe mit der Innenoberfläche des Rohrabschnitts bündig abschließt. Auf diese Weise können die Stahlproben als Teil der Rohrwand angesehen werden. Die Anordnung besitzt den Vorteil, daß die Proben zum Zwecke der Wägung und optischen bzw. mikroskopischen Oberflächenbegutachtung auf lokalen Korrosionsangriff herausgenommen werden können.

Beim Einsatz in den Spreitungsversuchen war die Oberfläche der Rohrabschnitte aus Werkstoff-Nr. 1.4462 stets blank gedreht, die aus Kohlenstoffstahl entweder blankgedreht oder mit Korrosionsproduktdeckschicht bedeckt. Diese war entweder in einer Süßgas-, d.h. CO<sub>2</sub>-Korrosion, bzw. in einer Sauergas-, d.h. H<sub>2</sub>S-Korrosion entstanden. Die vorgelagerte Süßgaskorrosion erfolgte ggf. durch 4-tägige Korrosion in 0,1 M NaCl-Lösung unter 5 bar (0,5 MPa) sauerstofffreiem Kohlendioxid bei 80 °C. Die vorgelagerte Sauergaskorrosion erfolgte ggf. unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch enthielt die Kohlendioxid-Atmosphäre noch 330 ppm Schwefelwasserstoff. Unter diesen Bedingungen läuft neben der Schwefelwasserstoff-Korrosion auch eine Kohlendioxidkorrosion ab. Eine ggf. erfolgte Oberflächenhydrophobierung wurde wie in Beispiel 1 durch Tauchen der jeweils gewünschten Spreitungsoberfläche in eine Lösung von 2 Vol-% Paraffinöl mit einer mittleren Kettenlänge von 35 Kohlenstoffatomen in einem realen Erdgaskondensat der Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 vorgenommen. Nach Abdampfen der niedermolekularen

flüchtigen Kohlenwasserstoffanteile in einem Abzug bei Raumtemperatur war die Rohrinnenoberfläche mit höhermolekularen Kohlenwasserstoffen belegt und damit hydrophobiert.

Für den Spreitungs-/Korrosionsversuch wird der Rohrabschnitt auf beiden Seiten mit je einem Deckel aus Chromnickelstahl (Werkstoff-Nr. 1.4571) mit Fenstern und Kugelhahnöffnungen unter O-Ringabdichtung verschlossen und bei horizontaler Achsenlage aufgestellt. Durch eine Öffnung in einem der Deckel werden 5 ml einer 0,1 molaren Natriumchlorid-Lösung eingefüllt, welche gleichzeitig noch 10 Millimol pro Liter an Tetraethylammonium-perfluoroctansulfonat als Spreitungsmittel sowie ggf. 1000 ppm (bezogen auf den Wirkstoffanteil im Korrosionsschutzmittel) eines kommerziellen Korrosionsinhibitors enthält. Die Sohlenlage des Rings ist danach etwa im Bereich von 5.30 Uhr bis 6.30 mit Flüssigkeit gefüllt. Sofort beginnt ein Flüssigkeitsfilm die Rohrwand aufwärts bis in die 12 Uhr-Lage zu spreiten. In der Probenkammer befindet sich im Falle der Süßgaskorrosion sauerstofffreies Kohlendioxid von 5 bar, im Falle der Sauergaskorrosion sauerstofffreies Kohlendioxid mit 330 ppm H<sub>2</sub>S von 5 bar. Das Gas in der Prüfkammer wurde arbeitstäglich ausgetauscht. Die Expositionsdauer betrug 192 Stunden.

Typische, unter verschiedenen Spreitungs- und Korrosionsbedingungen erhaltene Korrosions- bzw. Inhibitionsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Der Vergleich der Ergebnisse von Versuch 1 bzw. 6 (ohne Korrosionsinhibitor) mit den Versuchen 2 bis 4 sowie 7 und 8 (Tabelle 1) zeigt, daß in Gegenwart von Korrosionsinhibitoren nicht nur die Coupons in 6 Uhr-, sondern auch in 12 Uhr-Position unter Süßgaskorrosionsbedingungen inhibiert werden, da der auf der hydrophobierten Passivschicht des Edelstahls bzw. auf der hydrophobierten Eisencarbonatdeckschicht spreitende Film in der Sohlenflüssigkeit vorhandenen Korrosionsinhibitor bis in 12 Uhr-Position mitschleppt. Dies erfolgt auch dann, wenn der Korrosionsinhibitor erst später, d.h. nach vorangegangener inhibitorfreier Korrosion (Versuch 5) zugesetzt wird. Die Inhibitionswirkung ist abhängig von der Art der Wirkstoffe und der Tenside, mit welchen der Korrosionsinhibitor formuliert wurde (vergl. Versuch 2 und 4 bzw. 7 und 8). Die Spreitungsinhibition gelingt auch unter den Bedingungen der Sauergaskorrosion (Versuche 9 und 10).

**Tabelle 2:** Korrosionsergebnisse unter Spreitungsbedingungen

| Vers.<br>Nr. | Ring-<br>werkstoff | Art der Ring-<br>deckschicht | Korrosionsgas   | Massenverlust [mg]<br>in Position     |                                      | Korrosionsinhibitor                                      |
|--------------|--------------------|------------------------------|-----------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--|
|              |                    |                              |                 | 6 Uhr                                 | 12 Uhr                               |  |
| 1            | 1.4462             | Passivschicht                | CO <sub>2</sub> | 34.5<br>(Lokalkorrosion)              | 15.7<br>(Lokalkorrosion)             | ohne   |
| 2            | 1.4462             | Passivschicht                | CO <sub>2</sub> | 33.7<br>(keine<br>Lokalkorrosion)     | 12,0<br>(Keine<br>Lokalkorrosion)    | Dodicor V 4361   |
| 3            | 1.4462             | Passivschicht                | CO <sub>2</sub> | 23,1<br>(keine<br>Lokalkorrosion)     | 10,3<br>(keine<br>Lokalkorrosion)    | Dodicor V 3747   |
| 4            | 1.4462             | Passivschicht                | CO <sub>2</sub> | 10.1<br>(keine<br>Lokalkorrosion)     | 60,3<br>(keine<br>Lokalkorrosion)    | Dodicor V4858  |
| 5            | 1.4462             | Passivschicht                | CO <sub>2</sub> | 19.7<br>(beginnende<br>Lochkorrosion) | 4.9<br>(beginnende<br>Lochkorrosion) | Dodicor V 3747<br>(Zugabe erst nach 92h<br>Vorkorrosion) |
| 6            | C-Stahl            | Carbonat-<br>deckschicht     | CO <sub>2</sub> | 21,1<br>(Lochkorrosion)               | 5.7<br>(Lochkorrosion)               | ohne   |
| 7            | C-Stahl            | Carbonat-<br>deckschicht     | CO <sub>2</sub> | Keine Probe<br>eingesetzt             | 4,4<br>(beginnende<br>Lochkorrosion) | Dodicor V 4361   |
| 8            | C-Stahl            | Carbonat-<br>deckschicht     | CO <sub>2</sub> | 6,7<br>(keine<br>Lokalkorrosion)      | 1.4<br>(keine<br>Lokalkorrosion)     | Dodicor V4858  |
| 9            | 1.4462             | Passivschicht                | Sauergas        | 43.7<br>(keine<br>Lokalkorrosion)     | 38,5<br>(keine<br>Lokalkorrosion)    | ohne   |
| 10           | 1.4462             | Passivschicht                | Sauergas        | 22,4<br>(keine<br>Lokalkorrosion)     | 19,9<br>(keine<br>Lokalkorrosion)    | Dodicor V4858  |

**Beispiel 38**

Korrosionsversuche unter Spreitungsbedingungen in einer Horizontalkreislaufapparatur (Spreitung auf hydrophobierter Oberfläche unter Pipeline-ähnlichen Bedingungen)

Rohrabschnitte gemäß Beispiel 35 aus austenitisch-ferritischem Stahl (Werkstoff-Nr. 1.4462) und Kohlenstoffstahl jeweils mit Kohlenstoffstahlcoupons in 6 und 12 Uhr-Position werden mit blanker Oberfläche in eine Horizontalkreislaufapparatur (Innendurchmesser: 52 mm, Länge: 6,5m) eingebaut, in der die Couponinnenoberflächen durch Glasfenster beobachtet werden können. Die Innenoberfläche des Kreislaufs wird durch Füllen und wieder Ablassen von Befilmungslösung (gemäß Beispiel 1) hydrophobiert. Das Befilmungslösemittel wird durch Spülen mit Stickstoff entfernt. Dann wird eine 0,1 molare Natriumchlorid-Lösung aus einem Vorratsbehälter so eingepumpt, daß die Sohlenlage des schwach geneigten Horizontalkreislaufs etwa im Bereich von 5.30 Uhr bis 6.30 Uhr mit Flüssigkeit gefüllt ist, welche mit einer Strömungsgeschwindigkeit vom 1 m/min (1,7 cm/s) durch die Sohlenlage fließt. Die Sohlenflüssigkeit enthält noch 10 Millimol pro Liter Tetraethylammonium-perfluoroctansulfonat als Spreitungsmittel sowie ggf. 1.000 ppm (bezogen auf den Wirkstoffanteil in den Korrosionsschutzmitteln) eines kommerziellen Korrosionsinhibitors. Bei einem Gesamt-Kohlendioxid-Druck in der Kreislaufanlage von 5 bar werden die Stahlcoupons in den Rohrabschnitten in 6 und 12 Uhr-Position für 7 Tage (192 h) der Kohlensäurekorrosion bei 40 °C ausgesetzt. Anschließend werden der Massenverlust und ggf. vorhandener lokaler Korrosionsangriff ermittelt.

Typische Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Pro Versuch werden 2 Coupons in einem Rohrabschnitt (a) aus Kohlenstoffstahl und in einem Rohrabschnitt (b) aus rostfreiem Stahl (Werkstoff-Nr. 1.4462) unter den gleichen Bedingungen korrodiert. Durch die leichte Strömung der Sohlenflüssigkeit und die erhöhte Temperatur wird bei den Coupons in 6 Uhr-Position im Vergleich zu stagnierenden Bedingungen und niedrigerer Versuchstemperatur (25 °C) ein erhöhter Korrosionsabtrag gemessen. Im Kontakt mit dem rostfreien Stahl bildet sich offenbar mit dem eingeschobenen C-Stahlcoupons ein Kontaktlement aus, was zu einer erhöhten Korrosion des C-Stahlcoupons führt. Das Prinzip der Spreitungsinhibition ist aber auch unter diesen Pipeline-relevanten Testbedingungen problemlos realisierbar. Dabei werden grundsätzlich die gleichen Ergebnisse und Wirkungsabstufungen der Korrosionsinhibitoren erhalten, wie sie in den Versuchen mit druckfest verschlossenen Rohrabschnitten gefunden werden (vergl. hierzu auch die Ergebnisse in Tab. 2).

20  
**Tabelle 3: Korrosionsergebnisse unter Spreitungsbedingungen in einer  
 Horizontalströmungsapparatur (Versuchsbedingungen siehe Beispiel 37)**

| Vers.<br>Nr. | Ring-<br>werk-<br>stoff | Art der<br>Deckschicht                       | Massenverlust [mg] in Position        |                                      | Korrosionsinhibitor |
|--------------|-------------------------|--|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------|
|              |                         |  | 6 Uhr                                 | 12 Uhr                               |                     |
| 1a           | C-Stahl                 | keine<br>(Oberfläche<br>metallisch<br>blank) | 71,9<br>(Lochkorrosion)               | 12,8<br>Lochkorrosion                | ohne                |
| 1b           | 1.4462                  | Passivschicht                                | 174<br>(Lochkorrosion)                | 20,6<br>(Lochkorrosion)              | ohne                |
| 2a           | C-Stahl                 | keine<br>(Oberfläche<br>metallisch<br>blank) | 42,3<br>(keine<br>Lokalkorrosion)     | 3,9<br>(beginnende<br>Lochkorrosion) | Dodicor V 4361      |
| 2b           | 1.4462                  | Passivschicht                                | 58,6<br>(beginnende<br>Lochkorrosion) | 6,8<br>(beginnende<br>Lochkorrosion) | Dodicor V 3461      |
| 3a           | C-Stahl                 | keine<br>(Oberfläche<br>metallisch<br>blank) | 31,7<br>(keine<br>Lokalkorrosion)     | 3,2<br>(keine<br>Lokalkorrosion)     | Dodicor V 4858      |
| 3b           | 1.4462                  | Passivschicht                                | 0,8<br>(keine<br>Lokalkorrosion)      | 1,7<br>(keine<br>Lokalkorrosion)     | Dodicor V 4858      |

**PATENTANSPRÜCHE**

1. Verfahren zum Schützen von Leitungsrohren aus Metall, insbesondere aus Stahl, für den Transport von Erdgasen, insbesondere von nassen, Kohlendioxid und/oder Schwefelwasserstoff enthaltenden Erdgasen, vor Innenkorrosion an ihren Rohrinnenoberflächen, wobei mindestens einen korrosionshemmenden Wirkstoff enthaltende Korrosionsschutzmittel in die Leitungsohre eingebracht werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß mit den Korrosionsschutzmitteln die Zusammensetzung einer Sohlenflüssigkeit in den Leitungsrohren so abgestimmt wird, daß sich zumindest ein Teil der Sohlenflüssigkeit, der den korrosionshemmenden Wirkstoff enthält, durch Spreitung über die gesamten Rohrinnenoberflächen verteilt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zu der Abstimmung der Zusammensetzung der Sohlenflüssigkeit ein die Spreitung zumindest des den korrosionshemmenden Wirkstoff enthaltenden Teils der Sohlenflüssigkeit auslösendes Spreitmittel zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zu der Abstimmung der Zusammensetzung der Sohlenflüssigkeit ein die Spreitung zumindest des ihn enthaltenden Teils der Sohlenflüssigkeit auslösender korrosionshemmender Wirkstoff ausgewählt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Spreitmittel zur Gruppe der amphipathischen Stoffe gehört, welche einen hydrophilen und einen hydrophoben Molekülanteil im selben Molekül enthalten.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die hydrophilen Molekülanteile anionische, kationische oder nichtionische polare Gruppen enthalten.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die hydrophilen Molekülanteile  $-OSO_3^-$ ;  $-SO_3^-$ ;  $-COO^-$ ;  $-O-PO_3H^-$ ;  $-PO_3H^-$ ;  $R^1R^2R^3N^{+}-$ ;  $-(O-CH_2CH_2)_n-$ ;  $-(O-CH(CH_3)-CH_2)_n-$ ;  $-OH$ ;  $O-PO_3R^1R^2$ ;  $-PO_3R^1R^2$ ;  $R^1-NH-$ ;  $R^1R^2N-$  oder  $-NR^1-CO-$ -Gruppen aufweisen, welche einzeln oder mehrfach allein oder in Kombination miteinander im Molekül vorkommen.
7. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die hydrophilen Molekülanteile Kohlenwasserstoff-Gerüste von zuckerbasierten Tensiden auf Basis von Kohlehydraten aufweisen.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zuckerbasierten Tenside auf Basis von Kohlehydraten Lactobiosäure-, Sorbitan- oder Saccharose-Derivate, Alkylglykoside oder Alkylpolyglykosiden sind.

9. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophilen Molekülanteile amphiphiler Substanzen Succinimid-Strukturen, deren Oligo- und Polymere oder deren Hydrolyseprodukte oder davon abgeleitete Strukturen sind.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophoben Molekülteile aus Kohlenstoffketten mit Wasserstoff- und/oder Halogensubstituenten bestehen.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Spreitmittel unverzweigte Kohlenstoffketten mit einer Länge von 2 bis 28 Kohlenstoffatomen aufweisen.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzmittel oder die Spreitmittel kontinuierlich oder diskontinuierlich in die Leitungsrohre eingebracht werden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Abstimmung der Zusammensetzung der Sohlenflüssigkeit in Bezug auf die Zusammensetzung der Rohrinnenoberflächen vorgenommen wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß hydrophobe Rohrinnenoberflächen ausgewählt oder die Rohrinnenoberflächen hydrophobiert werden.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohrinnenoberflächen zu ihrer Hydrophobierung mit einer Lösung von höhernmolekularen Kohlenwasserstoffen im Kohlenstoffzahlbereich von 12 bis 80 in einem flüssigen Kohlenwasserstofflösemittel getränkt werden.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenwasserstofflösemittel aus unverzweigten oder verzweigten niedermolekularen Kohlenwasserstoffen bzw. einem Gemisch daraus besteht.

17. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß hydrophile Rohrinnenoberflächen ausgewählt werden.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophilen Rohrinnenoberflächen mit Wasser benetzt werden.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohrinnenoberflächen Deckschichten aufweisen, die durch Süßgas-Korrosion (Kohlendioxidkorrosion) oder Sauergas-Korrosion (Schwefelwasserstoffkorrosion) von Stahl entstanden sind.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzmittel der Sohlenflüssigkeit in einer solchen Menge zugesetzt werden, daß die Sohlenflüssigkeit zwischen 0,1 und 100 Millimol pro Liter einer Substanz bzw. eines Substanzgemisches enthält, die bzw. das die Spreitung zumindest des den korrosionshemmenden Wirkstoff enthaltenden Teils der Sohlenflüssigkeit auslöst.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Sohlenflüssigkeit Salze bis zur Sättigungskonzentration enthält.
22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Sohlenflüssigkeit Substanzen enthält, welche zur Vermeidung von Gashydratbildung in die Leitungsrohre eingebracht oder aus Gastrocknungsanlagen eingetragen werden, insbesondere Methanol und/oder Glykole wie Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Triethylenglykol.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Sohlenflüssigkeit zweiphasig ist, wobei sie eine wässrige und eine Kohlenwasserstoffphase aufweist.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
9. August 2001 (09.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/57428 A3**

|  |  |  |
|--|--|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :  | C23F 11/00                                   | (81) Bestimmungsstaaten ( <i>national</i> ): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW. |
| (21) Internationales Aktenzeichen:   | PCT/EP01/00968                               |  |
| (22) Internationales Anmeldedatum:   | 30. Januar 2001 (30.01.2001)                 |  |
| (25) Einreichungssprache:  | Deutsch                                      | (84) Bestimmungsstaaten ( <i>regional</i> ): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).   |
| (26) Veröffentlichungssprache:   | Deutsch                                      |  |
| (30) Angaben zur Priorität:  | 100 04 273.2 1. Februar 2000 (01.02.2000) DE |  |
| (71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US</i> ): BEB ERDGAS UND ERDÖL GMBH [DE/DE]; Riethorst 12, 30659 Hannover (DE).  |  | Veröffentlicht:<br>— mit internationalem Recherchenbericht   |
| (72) Erfinder; und   |  |  |
| (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): BRUCKHOFF, Wolfgang [DE/DE]; Neuer Kamp 1, 29336 Nienhagen (DE). SCHEEPERS, Marcel [NL/NL]; Debetslaan 5, NL-6373 GA Landgraaf (NL). SCHMITT, Günter [DE/DE]; Meranerstrasse 15, 44229 Dortmund (DE). SIEGMUND, Gerit [DE/DE]; Reichweinstrasse 11, 31303 Burgdorf (DE). |  | (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 7. März 2002   |
| (74) Anwälte: REHBERG, Elmar usw.; Nikolausberger Weg 62, 37073 Göttingen (DE).  |  | Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.   |

(54) Title: METHOD FOR PROTECTING CONDUITS USED FOR TRANSPORTING NATURAL GAS AGAINST INTERNAL CORROSION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM SCHÜTZEN VON LEITUNGSROHREN FÜR DEN TRANSPORT VON ERDGASEN VOR INNERENKORROSION

(57) Abstract: The invention relates to a method for protecting metal conduits used for transporting natural gas, especially wet natural gases containing carbon dioxide and/or hydrogen sulphide, against internal corrosion on the inner surfaces of said pipes. According to the inventive method, anti-corrosive protective agents containing at least one corrosion-inhibiting active substance are introduced into the conduits. The composition of the base liquid inside the conduits is modified by the anti-corrosion protective agents in such a way that at least one part of the base liquid containing the corrosion-inhibiting active substance is disseminated along the entire inner surfaces of the pipe.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zum Schützen von Leitungsrohren aus Metall für den Transport von Erdgasen, insbesondere von nassen, Kohlendioxid und/oder Schwefelwasserstoff enthaltenden Erdgasen, vor Innenkorrosion an ihren Rohrinnenoberflächen werden mindestens einen korrosionshemmenden Wirkstoff enthaltende Korrosionsschutzmittel in die Leitungsrohre eingebracht. Mit den Korrosionsschutzmitteln wird die Zusammensetzung einer Sohlenflüssigkeit in den Leitungsrohren so abgestimmt, daß sich zumindest ein Teil der Sohlenflüssigkeit, die den korrosionshemmenden Wirkstoff enthält, durch Spreitung über die gesamten Rohrinnenoberflächen verteilt.

**WO 01/57428 A3**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte.  onal Application No  
PCT/EP 01/00968

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C23F11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | US 5 607 623 A (BENTON WILLIAM J ET AL)<br>4 March 1997 (1997-03-04)               |                       |
| A          | US 4 830 828 A (ANDERSON KEVIN W ET AL)<br>16 May 1989 (1989-05-16)                |                       |
| A          | US 5 531 937 A (MINEVSKI LJILJANA V ET AL) 2 July 1996 (1996-07-02)                |                       |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

22 November 2001

29/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Leeuwen, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/00968

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) |             | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|-------------|------------------|
| US 5607623                             | A 04-03-1997     | DE                      | 69609821 D1 | 21-09-2000       |
|  |                  | DE                      | 69609821 T2 | 15-03-2001       |
|  |                  | DK                      | 815287 T3   | 18-12-2000       |
|  |                  | EP                      | 0815287 A1  | 07-01-1998       |
|  |                  | JP                      | 11500788 T  | 19-01-1999       |
|  |                  | WO                      | 9627696 A1  | 12-09-1996       |
| <hr/>                                  |                  |                         |             |                  |
| US 4830828                             | A 16-05-1989     | AT                      | 56036 T     | 15-09-1990       |
|  |                  | CA                      | 1297350 A1  | 17-03-1992       |
|  |                  | DE                      | 3764635 D1  | 04-10-1990       |
|  |                  | EP                      | 0282575 A1  | 21-09-1988       |
|  |                  | JP                      | 1500840 T   | 23-03-1989       |
|  |                  | WO                      | 8802391 A1  | 07-04-1988       |
| <hr/>                                  |                  |                         |             |                  |
| US 5531937                             | A 02-07-1996     | AT                      | 177480 T    | 15-03-1999       |
|  |                  | AU                      | 691330 B2   | 14-05-1998       |
|  |                  | AU                      | 3309995 A   | 16-05-1996       |
|  |                  | CA                      | 2157954 A1  | 09-05-1996       |
|  |                  | DE                      | 69508185 D1 | 15-04-1999       |
|  |                  | DE                      | 69508185 T2 | 08-07-1999       |
|  |                  | EP                      | 0711850 A1  | 15-05-1996       |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/00968

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C23F11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C23F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A          | US 5 607 623 A (BENTON WILLIAM J ET AL)<br>4. März 1997 (1997-03-04)<br>---                        |                    |
| A          | US 4 830 828 A (ANDERSON KEVIN W ET AL)<br>16. Mai 1989 (1989-05-16)<br>---                        |                    |
| A          | US 5 531 937 A (MINEVSKI LJILJANA V ET AL) 2. Juli 1996 (1996-07-02)<br>---                        |                    |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussetzung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22. November 2001

29/11/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Leeuwen, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00968

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument |   | Datum der Veröffentlichung |    | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|----------------------------|----|--------------------------------|----------------------------|
| US 5607623                                      | A | 04-03-1997                 | DE | 69609821 D1                    | 21-09-2000                 |
|   |   |                            | DE | 69609821 T2                    | 15-03-2001                 |
|   |   |                            | DK | 815287 T3                      | 18-12-2000                 |
|   |   |                            | EP | 0815287 A1                     | 07-01-1998                 |
|   |   |                            | JP | 11500788 T                     | 19-01-1999                 |
|   |   |                            | WO | 9627696 A1                     | 12-09-1996                 |
| US 4830828                                      | A | 16-05-1989                 | AT | 56036 T                        | 15-09-1990                 |
|   |   |                            | CA | 1297350 A1                     | 17-03-1992                 |
|   |   |                            | DE | 3764635 D1                     | 04-10-1990                 |
|   |   |                            | EP | 0282575 A1                     | 21-09-1988                 |
|   |   |                            | JP | 1500840 T                      | 23-03-1989                 |
|   |   |                            | WO | 8802391 A1                     | 07-04-1988                 |
| US 5531937                                      | A | 02-07-1996                 | AT | 177480 T                       | 15-03-1999                 |
|   |   |                            | AU | 691330 B2                      | 14-05-1998                 |
|   |   |                            | AU | 3309995 A                      | 16-05-1996                 |
|   |   |                            | CA | 2157954 A1                     | 09-05-1996                 |
|   |   |                            | DE | 69508185 D1                    | 15-04-1999                 |
|   |   |                            | DE | 69508185 T2                    | 08-07-1999                 |
|   |   |                            | EP | 0711850 A1                     | 15-05-1996                 |